

WATER-SOLUBLE REACTIVE AZO DYES PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

Patent number: JP50050426

W 1 6 1 4 - 0 2

Publication date: 1975-05-06

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C09B62/74; D06P1/384

- european: C09B62/507

Application number: JP19740095596 19740822

Priority number(s): DE19732342513 19730823

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : GB1484732 (A);FR2241543 (A1);DE2342513 (A1);CH616698 (A5);BE819139 (A)

Abstract not available for JP50050426

Abstract of corresponding document: **GB1484732**

Fibre-reactive, water-soluble azo dyestuffs, which have an acetoacetylarylide radical as the coupling component, are prepared by diazotisation and coupling of the corresponding diazo and coupling components. They are especially suitable for dyeing cellulose fibres by the methods customary for reactive dyestuffs and yield full, clear, yellow to very brilliant greenish-yellow dyeings and prints thereon having very good fastnesses, such as fastnesses to chlorinated bathwater, chlorine bleach, milling, rubbing and alkali. They are furthermore distinguished by a very good tinctorial strength and by a very good dye composition. In addition, they also advantageously dye fibre materials of animal origin and synthetic polyamide and polyurethane fibres and also leather.

Claims of corresponding document: **GB1484732**

****WARNING**** start of CLMS field may overlap end of DESC ******.

Shade on

cellulose

Ex. No. Diazo component Coupling component fibres

16) 4-aminodiphenyl 2-acetoacetyl-amino-8- yellow

sulphone (ss-sulfatoethylsulfonyl)-

naphthalene-6-sulphonic

acid

17) 4-amino-2'-nitro-" ,, yellow diphenylamine-3'-

,B-hydroxyethyl-

sulphone-sulphuric

acid ester

優先権主張

出願国 ドイツ連邦共和国

出願日 1973年8月23日
(P 23 42 5130)

① 日本国特許庁

公開特許公報



特 許 願

昭和49年8月22日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称 **新規な水溶性の黄色反応性染料の製造方法**

2. 発明者

住所(居所) ドイツ連邦共和国、フランクフルト/マイン、
アウト・エルンスト・ウエーク、28
氏名 アウグスト・パウエル

3. 特許出願人

住所(居所) ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム、
マイン(荷地無し)

名称(氏名) ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

代表者 ハンス・ハインツ・ロイター
代表者 アルベルト・シュレーレル

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地(虎の門電気ビル)

氏名 弁理士(4013) 江 崎 光 好

氏名 弁理士(4013) 江 崎 光 好
ほ か 1 名

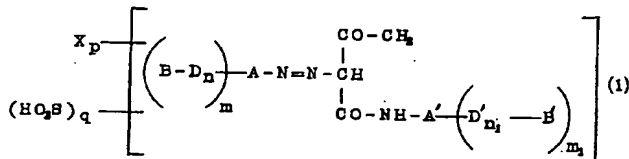
49-095596

明 細 書

1. 発明の名称 **新規な水溶性の黄色反応性染料の製造方法**

2. 特許請求の範囲

遊離酸の形において一般式(1)



[上式中、A、A'、BおよびB'はそれぞれベンゼン、ナフタリンまたは複素環系列の残基(これらは同一または異なるものであつてよい)、DおよびD'はそれぞれ直接結合または2箇の架橋部(これらは同一または異なるものであつてよい)、XはA、A'、Bおよび/またはB'に結合した次式

$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{Y}$ (2) または

$-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3)

(ここにYはアルカリにより分離しうる基

(1)

①特開昭 50-50426

④公開日 昭50.(1975) 5. 6

②特願昭 49-95596

②出願日 昭49.(1974) 8.22

審査請求 未請求

(全10頁)

庁内整理番号 6540 47

7132 47

7132 47

⑤日本分類

23 D0

23 A0

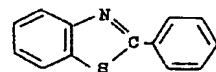
48 B16

⑤ Int. Cl²

C09B 62/74//

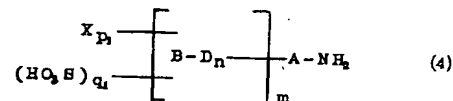
D06P 1/384

たは水酸基を脱わす)の基を脱わし、mおよびnは数0または1であるが、m+nの合計は少くとも1であり、nおよびn₁は数0または1であるが、n+n₁の合計は少くとも1であり、pは数1または2であり、qは数1、2または3を意味する、ただし基(B-D_n)-A-が基



を意味する場合にはA'はナフタリン核を脱わす]

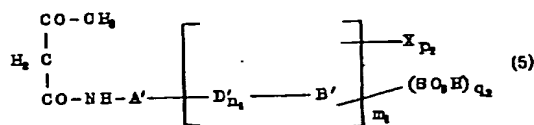
に相当する水溶性の黄色反応性染料の製造方法において、一般式(4)



(上式中、A、B、D、X、mおよびnは前記の意味を有し、pは数0、1または2を意味し、qは数0、1、2または3を意味する)

(2)

のジアゾ化されたアミンを一般式(5)



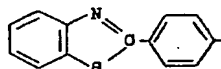
(上式中、A'、B'、D'、X、 m_1 および n_1 は前記の意味を有し、 P_2 は数0、1または2、そして q_2 は数0、1、2または3を意味する。ただし $n_1 + P_2$ の合計は1または2であり、そして $q_1 + q_2$ の合計は1、2または3である)のアゾ成分と結合させ、そして式(2)におけるYが水酸基を挟む場合には、これを硫酸化剤またはホスホリル化剤を用いて対応する硫酸エステルまたはリン酸エステルに変換することを特徴とする上記水溶性の黄色反応性染料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

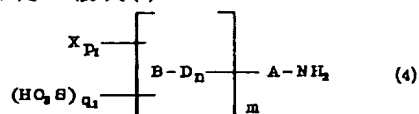
本発明は、遊離酸の形において一般式(1)

(3)

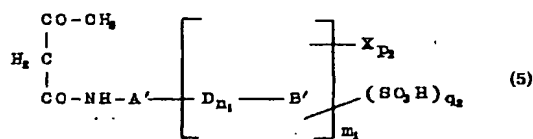
るが、 $n + n_1$ の合計は少くとも1であり、 P は数1または2であり、 q は数1、2または3を意味する、ただし基 $(\text{B}-\text{D}_n)_m-\text{A}-$ が基



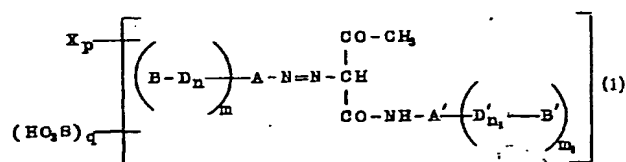
を意味する場合にはA'はナフタリン核を挟むに相当する新規な水溶性の黄色反応性染料に関し、また一般式(4)



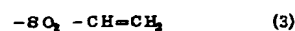
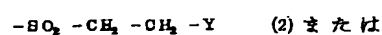
(上式中、A、B、D、X、 m および n は前記の意味を有し、 P_1 は数0、1または2を意味し、 q_1 は数0、1、2または3を意味する)のジアゾ化されたアミンを一般式(5)



(5)



(上式中、A、A'、BおよびB'はそれぞれベンゼン、ナフタリンまたは複素環系列の残基(これらは同一または異なるものであつてよい)、DおよびD'はそれぞれ直接結合または $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{B}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 基のような2価の架橋部(これらは同一または異なるものであつてよい)、XはA、A'、Bおよび/またはB'に結合した次式



(ここにYはアルカリにより分離しうる基または水酸基を挟む)の基を挟み、 m および n は数0または1であるが、 $m + n$ の合計は少くとも1であり、 n および n_1 は数0または1であ

(4)

(上式中、A'、B'、D'、X、 m_1 および n_1 は前記の意味を有し、 P_2 は数0、1または2、そして q_2 は数0、1、2または3を意味する、ただし $n_1 + P_2$ の合計は1または2であり、そして $q_1 + q_2$ の合計は1、2または3である)のアゾ成分と結合させ、そして式(2)におけるYが水酸基を挟む場合には、これを硫酸化剤またはホスホリル化剤を用いて対応する硫酸エステルまたはリン酸エステルに変換することによつて上記の染料を製造する方法に関する。

ベンゼン、ナフタリンまたは複素環式基A、B、A'およびB'は、更に、アゾ染料において通例の置換基、例えば炭素原子1-4個のアルキル基、炭素原子1-4個のアルコキシ基、ニトロ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、カルボン酸、またはスルホン酸基または例えば塩素または臭素原子のようなハロゲン原子を含有しうる。

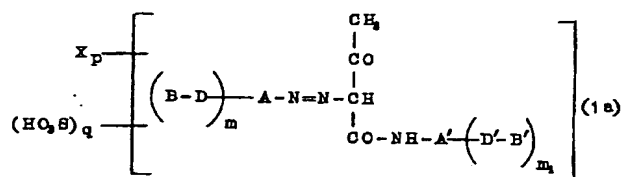
アルカリにより分離しうる無機または有機の残基Yとしては、例えば以下のものが挙げられ

(6)

る：

塩素-または臭素原子のようなハロゲン原子、アルキルスルホン酸エステル基（炭素原子1-4個のアルキルを有する）、例えばベンゼン-またはトルエンスルホン酸エステル基のようなアリールスルホン酸エステル基、例えばアセトキシ基のようなアシロキシ基、ジメチルアミノ-またはジエチルアミノ基のようなジアルキルアミノ基、更にチオ硫酸エステル基、リン酸エステル基および特に硫酸エステル基。

遊離酸の形において次の一般式(1a)に相当する新規化合物が特に有利であることが立証された：



上式中、

Aはベンゼン核またはナフタリン核またはベン
(7)

酸アミド基である)によつて置換されうる。A'はベンゼン核またはナフタリン核であり、これらは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分、(これは塩素-、臭素原子、O-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル基、O-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-またはエトキシ基、アセチルアミノ-、ベンゾイルアミノ-、カルボン酸-、スルホン酸-、カルボン酸アミド-およびスルホン酸アミド基である)によつて置換されうる。

B'はベンゼン核またはナフタリン核であり、これらは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分(これらは塩素-、臭素原子、O-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル基、O-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-およびエトキシ基、アセチルアミノ-、ベンゾイルアミノ-、カルボン酸-、スルホン酸-、カルボン酸アミド-およびスルホン酸アミド

(9)

特

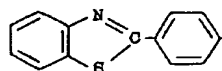
特開 昭50-50426(3)

ズチアゾール-またはベンズトリアゾール基であり、それらは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分(これらは塩素-、臭素原子、O-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル基、O-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-およびエトキシ基、アセチルアミノ-、ベンゾイルアミノ-、カルボン酸-、スルホン酸-、カルボン酸アミド-、およびスルホン酸アミド基である)によつて置換されうる。

Bはベンゼン核またはナフタリン核またはベンズチアゾール-またはベンズチアゾール基であり、これらは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分(これらは塩素-、臭素原子、O-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル基、O-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-およびエトキシ基、アセチルアミノ-、ベンゾイルアミノ-、カルボン酸-、スルホン酸-、カルボン酸アミド-およびスルホン酸アミド基である)によつて置換され得、その際A、A'、Bおよび/またはB'は更に以下に定義された基Xを含有しうる。
(8)

DおよびD'は同一かまたは異なるものであつて、それぞれ直接結合かまたは式
-CH₂-, -NH-, -N=N-, -CO-, -CH=CH-,
-S-, -SO₂-または-NH-SO₂-
の基である。

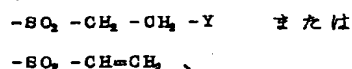
ただしB-D-A-が式



の基である場合には、A'は1、2または3個のスルホ基を含有してもよいナフタリン核であり、

pは数1または2であり、

XはA、A'、BまたはB'に結合した、またはこれらの基A、A'、BおよびB'のいくつかに結合した式



(10)

(上式中、Yは塩基、臭素、メチルスルホニルオキシ-、フェニルスルホニル-、トルエンスルホニルオキシ-、カルボキシフェニルスルホニルオキシ-、アセトキシ-、ベンゾイルオキシ-、スルホベンゾイルオキシ-、ジメチルアミノ-、ジエチルアミノ-、チオスルファート-、ホスファート-、またはスルファート基を表わす)の基であり、

qは数1、2または3であり、その際スルホ基はA、A'、BまたはB'、またはこれらの基A、A'、BおよびB'のいくつかに結合していてもよく、そして

mおよびnはそれぞれ零または1であり、その際(m+n)の合計は1である。

特に好ましい染料は、遊離酸の形において前記の一般式(1a)に相当するもので、該式において下記の意味を有するものである：

Aは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分(これらはC-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル

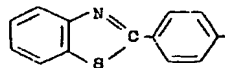
(11)

-、およびスルホン酸基である)によつて置換されていてもよいベンゼン核であるか、または1または2個の置換分(これらはC-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-およびエチル基、およびスルホン酸基である)によつて置換されていてもよいベンズチアゾール基であり、その際基Bは更になお基Xによつて置換されていてもよい。

Bは1または2個の置換分(これらはニトロ-、およびスルホン酸基である)によつて置換されていてもよいベンゼン核であり、その際基B'はなお基Xによつて置換されていてもよい。

Dは直接結合または式-CH₂-、-NH-、-N=N-、-SO₂-または-NH-SO₂-の基であるが、

ただしB-D-A-が式



の残基である場合には、A'は1、2または3個のスルホ基を含有するナフタリン核であり、

(13)

基、C-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-およびエトキシ基、およびスルホン酸基である)によつて置換されていてもよいベンゼン核であるか、または1、2または3個のスルホン酸基によつて置換されていてもよいナフタリン核、またはベンズチアゾール基であり、その際基Aは更になお基Xによつて置換されていてもよい。

A'は1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分、(これらはC-原子1-4個のアルキル基、好ましくはメチル-またはエチル基、C-原子1-4個のアルコキシ基、好ましくはメトキシ-およびエトキシ基、およびスルホン酸基である)によつて置換されていてもよいベンゼン核であるか、または1、2または3個のスルホン酸基によつて置換されていてもよいナフタリン核であり、その際基A'は更になお基Xによつて置換されうる。

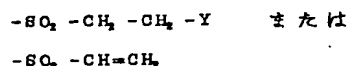
Bは1、2または3個、好ましくは1または2個の置換分(これらはニトロ-、カルボキシ

(12)

D'は式-CH=CH-または-NH-の基であり、

Bは数1であり、

XはA、A'、BまたはB'に結合した式



(上式中、Yは塩基原子、アセチルオキシ-、チオスルファート-、ホスファート-またはスルファート基であり、

qは数1、2または3であり、その際スルホ基はA、A'、BまたはB'に、またはこれらの基A、A'、BおよびB'のうちのいくつかに結合していてもよく、

mおよびnはそれぞれ零または1であり、その際(m+n)の合計は1である。

前記の方法によつて得られた染料の単離は、例えば塩化ナトリウムまたは塩化カリウムを用いる塩析により、あるいは生成混合物の吸着乾燥によつて行なわれる。

一般式(1)で表わされる新規な染料は、例えば羊毛、絹、皮革、ポリアミド-またはポリウレ

(14)

タン繊維のような各種の繊維材料、特に例えば木綿、再生セルロース繊維およびリネンのようなセルロース含有繊維材料、の浸染および捺染に極めて好適である。それらはその際好ましくは反応性染料のために技術的に一般に使用される浸染および捺染法に従つて使用され、酸結合剤の存在下にセルロース繊維材料に強く明るい黄色ないし非常に輝いた緑色がかつた黄色の染色物を与える。

そのようにして得られた染料の前記の繊維材料の浸染および捺染への使用は、反応性染料の使用のために一般に慣用される適用法に従つて行なわれる。セルロース繊維材料への染色物の製造は、繊維品を染料溶液に浸漬させるかまたは比較的長い染浴から直接染色法に従つて染色するという形で行なわれる。また例えば繊維材料を染料の水溶液（場合によつては塩含有の）に冷時または比較的高い温度において含浸させ、次いでバジングするというように操作することもできる。

(15)

比較的高い温度において、含浸された繊維品を数時間放置することによつて行なわれり。実際中性の含浸浴を使用する場合には、染料を固着するために、被含浸物を、場合によつては先行する中間乾燥の後に、塩含有アルカリ浴に入れ、次いで熱処理にかけると実施するのが有利である。染料の固着は温度とpH値とを適当に組合せることによつて、染色工程の間でも行なりことができる。

長い浴からの浸漬または直接染色による代りに、この染料は捺染によつて染色すべき繊維品上に塗布することでもできる。この目的で染料は通常の助剤、例えば尿素、分散剤、ニトロベンゾールスルホン酸ナトリウム、糊料、例えばメチルセルロース、澱粉エーテル、アルギナート糊料または乳剤糊料および前記の種類のアルカリ性作用剤と混合され、そして被染物上に捺染される。繊維材料への染色の固着は、場合によつては、中間乾燥の後に、加温または加熱処理により、好ましくはスチーミングまたは乾燥願

(17)

酸結合剤としては、好ましくは無機化合物、例えばアルカリ-またはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属重碳酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、例えばリン酸三ナトリウム、またはリン酸二ナトリウムとリン酸三ナトリウムとの混合物、アルカリ金属ホウ酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩、トリクロル酢酸のアルカリ金属塩またはこれらの酸結合剤が使用される。

染色物の製造に使用される染料水溶液には、他の物質、なかんずく塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムのような電解質、尿素、分散剤、表面活性剤および例えばアルギン酸ナトリウムのような糊料のような他の物質が添加されり。

繊維材料に適用された染料の固着は、含浸された繊維材料を、場合によつては先行する中間乾燥の後に、熱処理にかけることによつて含浸後に行なわれる。セルロース含有繊維材料の含浸が例えばアルカリ水酸化物の存在下に行なわれるならば、染料の固着は、通常の温度または

(16)

色法によつて、例えばサーモセッティング法によつて行なわれる。

前述の類の1種以上の染料を含有する捺染糊を酸結合剤を含浸させたセルロース織物上に塗布し、捺染された織物を次に、例えばスチーミングによつて加熱することでもできる。更に、セルロース繊維材料は、まず1種以上の染料を含有する捺染糊で捺染し、次に、好ましくは塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムのような電解質の存在下に、約60℃ないし100℃の温度において酸結合剤の水溶液で処理されり。

本方法によれば、セルロース含有繊維材料に、洗濯処理および光の作用に対して極めて価値ある、堅牢な染色が得られる。加うるに著しくすぐれた、水、海水、塩素浴、塩素漂白、摩擦、アイロン掛け、酸、アルカリおよび溶剤に対する堅牢度が挙げられる。その次に来る靱性破損中で行なわれる樹脂加工の際にも本発明によつて製造された染色物は有利である。

本発明による新規な染料は、英国特許第1,1

(18)

80,423号および第1,310,753号各明細書から公知となつている類似した構造を有する染料に比較して、浸染法および擦染法の後の染色力において、また染色構造において実質的にすぐれている。

例1

2-(4'-アミノフェニル)-6-メチル-ベンズチアゾール-3'-スルホン酸32重量部を水300重量部、細水片300重量部および30重量部の塩酸20重量部と混合攪拌し、次いで40重量部の亜硝酸ナトリウム溶液17.5重量部を用いてジアゾ化する。過剰の亜硝酸を若干量のアミドスルホン酸で分解する。

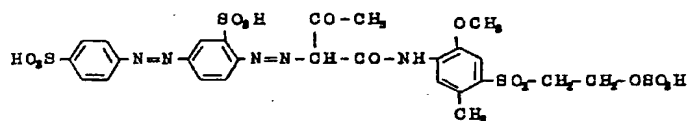
このようにして得られたジアゾニウム塩溶液中に、2-アセトアセチルアミノ-8-(β-スルファトエチルスルホニル)-ナフタリン-6-スルホン酸48.5重量部を添加する。炭酸ナトリウム約20重量部の添加により、pH値を6ないし7に調整し、カップリングが終るまで攪拌する。この染料を塩化ナトリウムを用い

(19)

例2

4-アミノ-アゾベンゼン-3,4'-ジスルホン酸35.7重量部を通例の如くジアゾ化する。ジアゾニウム塩の懸濁液に1-アセトアセチルアミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルの20重量部水溶液187.5重量部を加え、酢酸ナトリウムの添加によりpH値を4に調整する。カップリングは1時間の攪拌後に終る。塩化カリウムを用いる塩析により染料を単離する。沈降した染料を濾過し、それを真空乾燥棚中で乾燥させる。黄色の粉末が得られ、これは水に黄色に溶解する。

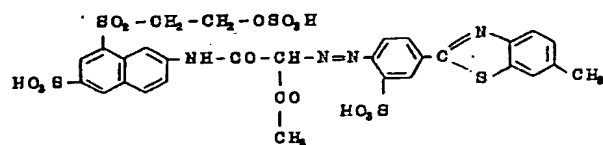
この染料は遊離酸の形で次式に相当する：



この染料はアルカリ性作用剤の存在下で天然および再生セルロース繊維に赤味がかった黄色

(21)

る塩析により沈殿させ、濾過し、そして真空乾燥棚中で50℃ないし60℃において乾燥させる。黄色の粉末が得られ、これは水に黄色に溶解する。この染料は遊離酸の形で次式に相当する。



この染料はアルカリ性作用剤の存在下で天然および再生セルロース繊維に極めてすぐれた湿潤および光堅牢度を有する緑がかつた黄色の染色物を与える。

2-(4'-アミノフェニル)-6-メチル-ベンズチアゾール-3'-スルホン酸32重量部の代りに、2-(4'-アミノフェニル)-6-メチル-ベンズチアゾール-3'-7-ジスルホン酸40重量部を使用し、その他は前記の如く実施すると、類似のすぐれた性質を有する染料が得られる。

(20)

の染色物を与える。この染色物は極めてすぐれた湿潤および摩擦堅牢度ならびに光堅牢度を有する。

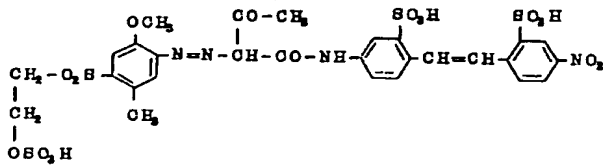
4-アミノ-アゾベンゼン-3,4'-ジスルホン酸の代りに、4-アミノ-アゾベンゼン-4'-スルホン酸、4-アミノ-2',3'-ジメチル-アゾベンゼン-4'-スルホン酸、4-アミノ-2',3'-ジメチル-アゾベンゼン-4',5'-ジスルホン酸または4-アミノ-2,5'-ジメチル-4'-クロル-アゾベンゼン-2'-スルホン酸を使用すると、類似のすぐれた性質を有する染料が得られる。

例3

1-アミノ-2-メトキシ-5-メチル-ベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステル32.5重量部を通例の如くジアゾ化する。このようにして得られたジアゾニウム塩溶液に、4-アセトアセチルアミノ-4'-ニトロステルベン-2,2'-ジスルホン酸48.4重量部を含有する水溶液を加える。結晶酢酸ナトリ

(22)

ウムを用いてこの混合物を pH 4 に調整する。1 時間の攪拌の後、染料の形成が終了する。生成した染料は塩化ナトリウムを用いて沈殿させ、濾過しそして真空乾燥棚中で 60℃ において乾燥させる。黄色の粉末が得られ、これは水に溶解して黄色の溶液となる。遊離の酸の形において次式

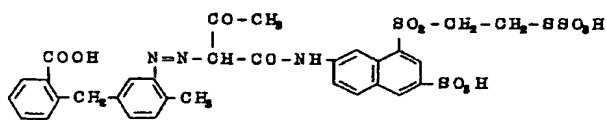


に相当するこの染料は、アルカリ性作用剤の存在下に天然および再生セルロース繊維に鮮く緑色がかつた黄色の染色物を与え、これはすぐれた湿潤および摩擦堅牢度ならびに極めてすぐれた塩素水に対する堅牢度によつて卓越している。

1-アミノ-2-メトキシ-5-メチル-ベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルに、1-アミノ-2,5-ジメ

(23)

性ないし中性に調整し、カップリングをこの範囲において終了させる。染料を塩化ナトリウムを用いる塩析により単離し、それを吸引濾過し、それを真空乾燥棚中で 50℃ ないし 60℃ において乾燥させる。黄色の粉末が得られ、これは水に溶解して黄色の溶液となる。遊離の酸の形において次式



に相当するこの染料は、アルカリ性作用剤の存在下に天然および再生セルロース繊維にすぐれた洗滌および光堅牢度を有する緑色がかつた黄色の染色物を与える。

3-アミノ-4-メチル-ジフェニルメタン-2'-カルボン酸の代りに、3-アミノ-4-クロル-ベンゾフェノン-2'-カルボン酸または 3-ニトロ-4-アミノ-ベンゾフェノン-2'-カルボン酸を使用すると、類似の明るい色

(25)

トキシベンゼン-4-β-ヒドロキシスルホン硫酸エステル、1-アミノ-2-メトキシ-ベンゼン-5-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステル、1-アミノベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステル、1-アミノベンゼン-3-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸、2-アミノ-8-(β-スルファートエチル-スルホニル)-ナフタリン-6-スルホン酸または 1-アミノ-4-メトキシベンゼン-3-β-ヒドロキシエチルスルホン酸エステルを使用すると、同様に類似のすぐれた性質を有する輝しい黄色の染料が得られる。

例 4

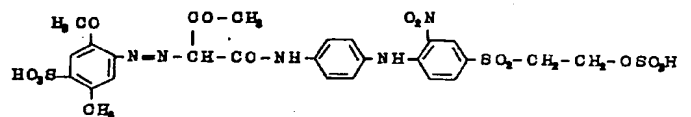
3-アミノ-4-メチル-ジフェニルメタン-2'-カルボン酸 2.4 重量部を通例の如くジアゾ化する。このジアゾニウム塩溶液に 2-アセトアセチルアミノ-8-(β-チオスルファートエチルスルホニル)-ナフタリン-6-スルホン酸 4.8 重量部を添加する。炭酸ナトリウムの添加により、カップリング混合物を弱酸

(24)

合いと類似のすぐれた堅牢度を有する染料が得られた。

例 5

1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-スルホン酸 2.17 重量部を通例の如くジアゾ化する。そのようにして得られたジアゾニウム塩溶液中に 4-アセトアセチルアミノ-2'-ニトロジフェニルアミン-4'-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステル 4.8 重量部を加える。次にこのカップリング混合物を炭酸ナトリウムの添加により弱酸性ないし中性に調整し、カップリングが終るまで攪拌を続ける。塩化カリウムの添加により、生成した染料を沈殿させ、濾過しそして真空乾燥棚中で 50℃ ないし 60℃ において乾燥する。黄色の染料粉末として得られた染料は水に溶解して黄色の溶液となり、次式に相当する：



(26)

この染料はすぐれた耐洗堅牢度および光堅牢度を有する明るい黄色の染色物を与える。

4-アセトアセチルアミノ-2-ニトロジフェニルアミン-4'-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルに、4-アセトアセチルアミノ-2'-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルを使用すると、類似の色合いおよび類似したすぐれた性質を有する染料が得られる。

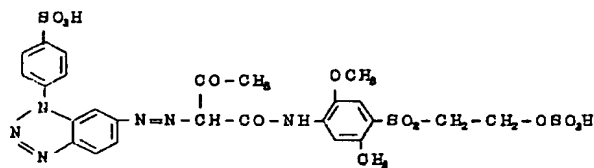
例 6

4-アミノジフェニル-3-スルホン酸 24.9 重量部を通例の如くジアゾ化する。このジアゾニウム塩溶液に 1-アセトアセチルアミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルの 20 重量部水溶液 187.5 重量部を加え、酢酸ナトリウムの添加により pH 値を 4 に調整する。カップリングは短時間で終了する。染料を単離するために塩化カリウムの溶液を加え、沈殿した染料を濾別し、真空乾燥棚中で 50℃ ないし 60℃

(27)

間の攪拌の後に終了する。染料溶液に塩化カリウムを添加し、沈殿した染料を濾別し、それを真空乾燥棚中で 50℃ ないし 60℃ において乾燥する。黄色の粉末が得られ、これは水に溶解して黄色の溶液になる。

この染料は遊離酸の形で次式に相当する：



この染料はアルカリ性作用剤の存在下に天然および再生セルロース繊維に明るく強い黄色の染色物を与え、それらはすぐれた洗濯および光に対する堅牢度をもつて卓越している。

例 8

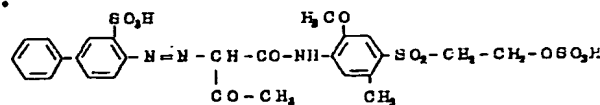
2-(3'-アミノベンゼンスルホンアミノ)-安息香酸 22.2 重量部を通例の如くジアゾ化する。得られたジアゾニウム塩溶液中に 2-アセトアセチルアミノ-8-(β-スルファート

(29)

特開 昭50-50426 (8)

において乾燥する。黄色の粉末が得られ、これは水に溶解して黄色の溶液になる。

得られた染料は遊離酸の形で次式に相当する：



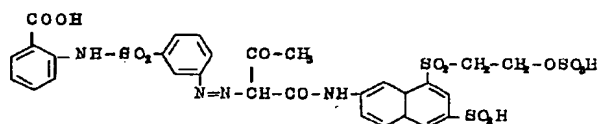
この染料はアルカリ性作用剤の存在下にセルロース繊維に極めてすぐれた洗濯および耐洗堅牢度を有する緑色がかつた黄色の染色物を与える。

例 7

1-フェニル-6-アミノ-ベンズトリアゾール-4'-スルホン酸 29.0 重量部を通例の如くジアゾ化する。このジアゾニウム塩溶液中に 1-アセトアセチルアミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-ヒドロキシエチルスルホン硫酸エステルの 20 重量部水溶液 187.5 重量部を加え、結晶化酢酸ナトリウムの添加により pH 値を 4 に調整する。染料の生成は約 1 時

(28)

エチルスルホン)-ナフタリン-6-スルホン酸 48.5 重量部を加える。炭酸ナトリウムの添加により、弱酸性ないし中性に調整し、カップリングが終了するまで攪拌を続ける。染料は塩化ナトリウムを用いる塩析により沈殿し、濾別し、そして真空乾燥棚中で 50℃ ないし 60℃ において乾燥する。黄色の粉末が得られ、これは水に溶解して黄色の溶液になる。得られた染料は遊離酸の形で次式



に相当し、天然および再生セルロース繊維にアルカリ性作用剤の存在下に、すぐれた洗濯および光に対する堅牢度を有する緑色がかつた黄色の染色物を与える。

上記の例に記載されたものと類似の方法で次の表に示す染料を製造することができる。それらは同様にセルロース繊維材料、羊毛、絹および

(30)

びポリアミド繊維に類似のすぐれた堅牢度を有する染色物を与える。

ジアゾ成分	アゾ成分	セルロース繊維上の色調
9) 2-アミノナフタリン-6,8-ジスルホン酸	4-アセトアセチルアミノ-2'-ニトロジフェニルアミン-4'-β-ヒドロキシエチルスルホン酸エステル	緑色がかった黄色
10) 2-アミノナフタリン-1,5-ジスルホン酸	"	緑色がかった黄色
11) 2-アミノナフタリン-5,7-ジスルホン酸	"	"
12) 1-アミノナフタリン-4,8-ジスルホン酸	"	"
13) 2-アミノナフタリン-4,6,8-トリスルホン酸	"	"
14) 1-アミノベンゼン-2,5-ジスルホン酸	"	"
15) 1-アミノ-2,5-ジメチルベンゼン-4-スルホン酸	"	"
16) 4-アミノジフェニルスルホン	2-アセトアセチルアミノ-8-(β-スルファートエチルスルホン)-ナフタリン-6-スルホン酸	黄色

(31)

記の事項を包含する。

- (1) 前記一般式(1)、(4)および(5)においてA、A'、BおよびB'を被置すベンゼン-、ナフタリン-または複素環系の残基は、塩素-または臭素原子、炭素原子1-4個のアルキル基、炭素原子1-4個のアルコキシ基、ニトロ-、アセチルアミノ-、ベンゾイルアミノ-、カルボン酸-および/またはスルホン酸基によつて置換されていてもよく、2価の架橋部としてのDおよびD'は-CH₂-、-NH-、-N=N-、-CO-、-CH=CH-、-S-、-SO₂-または-NH-BO₂-基(これらは同一または異なるものであつてよい)を被置し、アルカリによつて分離せらるる残基としてのXはハロゲン原子、アルキルスルホン酸エステル基、アリールスルホン酸エステル基、アシロキシ基、ジアルキルアミノ基、チオ硫酸エステル基、リン酸エステル基または硫酸エステル基を意味する、特許請求の範囲による水溶性の黄色反応性染料の製造方法。

(33)

ジアゾ成分 アゾ成分 セルロース繊維上の色調

17) 4-アミノ-2'-ニトロ-ジフェニルアミノ-5'-β-ヒドロキシエチルスルホン-硫酸エステル	2-アセトアセチルアミノ-8-(β-スルファートエチルスルホン)-ナフタリン-6-スルホン酸	黄色
18) 2-(4'-アミノフェニル)-6-メチルベンズチアゾール-3'-スルホン酸	2-アセトアセチルアミノ-8-(β-チオスルファートエチルスルホン)-ナフタリン-6-スルホン酸	緑色がかった黄色
19) "	2-アセトアセチルアミノ-8-(β-ホスファートエチルスルホン)-ナフタリン-6-スルホン酸	"
20) 2-(4'-アミノフェニル)-6-メチルベンズチアゾール-3,7'-ジスルホン酸	2-アセトアセチルアミノ-8-ビニルスルホン-ナフタリン-6-スルホン酸	"
21) 4-アミノアゾベンゼン-3,4'-ジスルホン酸	1-アセトアセチルアミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-クロルエチルスルホン	赤味がかった黄色
22) 1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4-β-アセトキシエチルスルホン	4-アセトアセチル-4'-ニトロ-スチルベン-2,2'-ジスルホン酸	緑色がかった黄色

本発明は特許請求の範囲の記載を説明の要旨とするものであるが、その実施の態様として下

(32)

- (2) 天然または再生セルロース繊維、羊毛、絹、皮革、ポリアミドまたはポリウレタン繊維の浸染または捺染のための、特許請求の範囲に記載された一般式(1)の水溶性の黄色反応性染料の使用。
- (3) 特許請求の範囲に記載された染料で浸染または捺染された天然または再生セルロース繊維、羊毛、絹、合成ポリアミドまたはポリウレタン繊維よりなる、または含有する材料。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光好

(34)

5 添附書類の目録

明 細 書 1 通
~~図 面 1 通~~
 委 任 状 1 通
 優先権証明書 1 通
 願 書 副 本 1 通

1行補給

6 前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者

住 所 ドイツ連邦共和国、フランクフルト/マイン、
 エプテイング・ウエーク、3

氏 名 エルンスト・ホイエル

住 所 ドイツ連邦共和国、フランクフルト/マイン、
 ローレライストラッセ、7

氏 名 フリッツ・マイニンゲル

(2) 代理人

住 所 東京都港区芝西久保明舟町15番地 (虎の門電気ビル)
 (電話 03 (502) 1 4 7 6 (代表))

氏 名 弁理士 (6955) 江 崎 光 史

